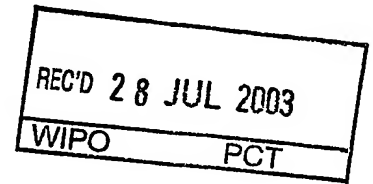


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 27 151.8

**Anmeldetag:** 18. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:** WILD Flavors Berlin GmbH & Co KG, Berlin/DE

**Bezeichnung:** Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und  
Hülsenfruchtverarbeitung, Verfahren zu dessen  
Herstellung und dessen Verwendung

**IPC:** A 23 L, A 23 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wehmeyer

## **Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung des Extrakts.

Das außen schwarzbraune, innen blutrote Holz des in Ostasien und Afrika verbreiteten Sandelholzbaums (*Pterocarpus santalinus*) wurde früher zum Färben von Tüchern und Leder (Juchten) verwendet. Färbende Komponenten sind Santalin A, B und C, die durch Extraktion mit Hexan, Chloroform oder Ethanol gewonnen werden (J. Verghese, Santalin - a peerless natural colorant, *Cosmetics & Toiletries* 1986, 101, 69-74).

Durch Raubbau ist der Sandelholzbaum infolge der gesteigerten industriellen Nutzung (Färbeextrakte, Duftöle, Kosmetikartikel) inzwischen selten geworden, so dass er mittlerweile unter Naturschutz steht (International Union for Conservation of Nature and Natural Resources [IUCN]: Red List Category and Criteria EN B1+2d, e). Zudem können Extrakte aus Sandelholz allergische Hautreaktionen hervorrufen (A. Sandra, S.D. Shenoï und C.R. Srinivas, Allergic contact dermatitis from red sandalwood [*Pterocarpus santalinus*], *Contact Dermatitis*, 1996, 34, 69). Des weiteren stehen sie in der Diskussion, gesundheitlich nicht unbedenklich zu sein (siehe J. Verghese, Santalin, *ibid.*).

Sandelholzextrakt findet heute trotz der genannten Problematik üblicherweise Anwendung als Färbemittel in der Snackindustrie, da er gegenüber anderen Färbemitteln den technologischen Vorteil bietet, dass er auf dem Produkt unter Filmbildung abtrocknet, wodurch ein Verkleben von Extrudaten untereinander vor dem Trocknungsprozess verhindert wird.

Unter Schalenobst versteht man Obstarten, bei welchen die genießbare Samenanlage von einer ungenießbaren, harten Schale umgeben ist. Hierzu gehören insbesondere Nüsse. Bei der Verarbeitung des Schalenobsts und der Hülsenfrüchte fallen unter anderem Membranen und Fruchtreste als Nebenprodukte an. Die FR-A-2544593 betrifft ein Lebensmittel, das durch Zerkleinern der faserigen Teile von Nüssen erhalten wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen geeigneten Ersatz für den Sandelholz-extrakt zur Verfügung zu stellen, der ebenfalls die genannten technologischen Vorteile aufweist, und aus einem Rohstoff erhalten werden kann, der uneingeschränkt zur Verfügung steht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung gelöst, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Nebenprodukte aus Membranen und Fruchtresten von Schalenobst, Hülsenfrüchten oder Mischungen davon gewählt werden. Bei dem Schalenobst handelt es sich vorzugsweise um Nüsse.

Beispiele für Nüsse, deren Membranen und/oder Früchte für die Herstellung des erfindungsgemäßen Extrakts verwendet werden können, umfassen Walnüsse, Haselnüsse, Erdnüsse, Kastanien, Cashewnüsse, Mandeln, Paranüsse und Pistazien. Bevorzugt sind Haselnüsse (Gattung: *Corylus*); insbesondere bevorzugt sind Haselnüsse des in nördlichen Klimaten kultivierten Haselstrauchs *Corylus avellana* L.

Zur Verwendung in Lebensmitteln werden Schalenfrüchte, insbesondere Haselnüsse, im Allgemeinen ohne Schale geröstet. Die damit verbundene Bräunung der Schalenfrüchte wird durch Rohstoffzusammensetzung, Rösttemperatur, Feuchtgehalt und pH-Wert beeinflusst.

Große Mengen Rohstoff stehen beispielweise als Nebenprodukt der Brotaufstrich-Herstellung zur Verfügung.

Aus den Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung, die vorzugsweise geröstet sind, wird erfindungsgemäß ein Extrakt hergestellt.

Insbesondere bevorzugt kann aus Nebenprodukten der Haselnussröstung (geröstete Samenschalen [lat. Testa]) durch Extraktion erfindungsgemäß ein rot-brauner, farbstarker Extrakt gewonnen werden. Der typische Trockenmassegehalt des Extraktes in unkonzentrierter Form liegt im Bereich von 0,1 bis 20 %, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 %, insbesondere bei 1 bis 5 %. Nach Konzentrierung beträgt der Trockenmassegehalt des flüssigen Extrakts üblicherweise 10 bis 30 %, vorzugsweise 15 bis 27 %, und

der Trockenmassegehalt des Trockenextrakts üblicherweise 80 bis 100 %, vorzugsweise 85 bis 98 %.

Der Rohextrakt enthält üblicherweise Mineralstoffe, Proteine, Fette, Ballaststoffe und Kohlenhydrate in unterschiedlichen Mengen je nach Extraktionsbedingungen und Rohstoffqualität.

Die vorliegenden Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Extrakts, umfassend die Extraktion der Nebenprodukte der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung.

Die Extraktion der Nebenprodukte der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie absatzweise durchgeführt. Als Extraktionsmittel können Wasser oder organische Lösungsmittel, einzeln oder in unterschiedlichen Mischungen, verwendet werden. Beispiele für organische Lösungsmittel umfassen Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Mischungen davon. Ethanol wird vorzugsweise als organisches Lösungsmittel verwendet. Wasser, gegebenenfalls in Kombination mit alkoholischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Ethanol, ist insbesondere bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Wasser und Ethanol im Verhältnis 70:30 bis 30:70 (m/m).

Die Extraktion wird im allgemeinen bei atmosphärischem Druck und bei Temperaturen von 20 bis 95 °C, vorzugsweise von 30 bis 80 °C, insbesondere bevorzugt von 40 bis 70 °C, durchgeführt.

Die Extraktion kann mit üblichen Vorrichtungen auf an sich bekannte Weise durchgeführt werden. Die absatzweise Extraktion kann beispielsweise in einem Maischebottich oder in einer Durchflussextraktionsanlage erfolgen.

Die kontinuierliche Extraktion kann beispielsweise als Gegenstromextraktion, vorzugsweise in einem Karussellextrakteur, durchgeführt werden.

Durch die Extraktion der Nebenprodukte aus der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung erhält man einen Rohextrakt, der in Abhängigkeit von der Verwendung unkon-

zentriert, aufkonzentriert oder getrocknet eingesetzt werden kann oder aufgearbeitet wird. Die Aufarbeitung kann beispielweise übliche Reinigungsschritte, wie Dekantieren, Zentrifugation und Filtration, einschließen, um suspendierte Stoffe abzutrennen.

Der so gereinigte Rohextrakt kann anschließend beispielsweise durch Eindampfen eingengt werden, um einen konzentrierten Extrakt oder Trockenextrakt herzustellen.

Zur Herstellung eines Trockenextrakts kann dem Rohextrakt, dem gereinigten Rohextrakt oder dem konzentrierten Extrakt das Lösungsmittel beispielsweise durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Vakuumtrocknung entzogen werden.

Für die Herstellung des Trockenextraktes können dem Ausgangsmaterial übliche Hilfsstoffe, wie Trägermaterialien, zugesetzt werden.

Geeignete Trägermaterialien für den Trockenextrakt umfassen Kohlenhydrate, wie Maltodextrin, Traubenzucker, modifizierte Stärke, Dextrine, Saccharose und Milchzucker, sowie Lecithin, Alginate, Traganth, Gummi arabicum, Glucitol, Pektine und Cellulosederivate. Bevorzugt sind wasserlösliche Trägermaterialien.

Der Trockenextrakt kann insbesondere bei der Sprühtrocknung, mit oder ohne Trägermaterial, nach üblichen Verfahren auch als lagerstabiles, leicht in Wasser lösliches Pulver oder Granulat formuliert werden.

Der erfindungsgemäße Extrakt kann als Farbstoff oder Zusatzstoff sowohl in Lebensmitteln als auch Nicht-Lebensmitteln verwendet werden. Hierzu eignen sich sowohl der Rohextrakt als auch der konzentrierte Extrakt und der Trockenextrakt.

Der erfindungsgemäße Extrakt kann beispielsweise zum Färben von Lebensmitteln, wie extrudierten und gegebenenfalls frittierten Snackprodukten, Gelatineartikeln, Hartkaramellen, Milchprodukten, Getränken, wie Limonaden und Fruchtsaftgetränken, und Backwaren, wie Brot, Kuchen und Keksen, verwendet werden.

Ferner eignet sich der erfindungsgemäße Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung auch zum Färben und/oder Überziehen von pharmazeutischen Zubereitungsformen, wie Tabletten, Kapseln und Granulaten.

Der erfindungsgemäße Extrakt kann zur Einstellung der gewünschten Farbe auch mit anderen färbenden Extrakten, wie Zwiebel- und/oder Malzextrakt, gemischt werden.

Im Nicht-Lebensmittelbereich kann der erfindungsgemäße Extrakt beispielsweise in Produkten der Papier- oder Holzindustrie verwendet werden, insbesondere als Zusatzstoff oder Farbstoff.

Der Rohextrakt weist eine Rot-braunfärbung auf, die der Farbstärke des Caramelcouleurs (Farbstoff E150d) vergleichbar ist (Bestimmung gemäß Richtlinie 95/45 EG, 07/26/95). Seine Färbungseigenschaften können durch Änderung des pH-Wertes und der Dosage im Bereich von 1 bis 14 von gelb, orange, rot, rot-braun bis dunkelbraun variiert werden.

Des Weiteren eignet sich der erfindungsgemäße Extrakt aufgrund seiner außerordentlichen Hitze- und Lichtstabilität als Ersatz für anthocyanbasierte, carminbasierte und synthetische Farben bei saurem pH, für carminbasierte und synthetische Farben auch bei neutralem pH. Das allergene Potential des erfindungsgemäßen Extraktes ist äußerst niedrig.

Der erfindungsgemäße Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung ist außerordentlich farbstark, lagerstabil, schnelltrocknend, frittierstabil und stellt einen hervorragenden Ersatz für den teuren, schwer erhältlichen Sandelholzextrakt dar, insbesondere weil der erfindungsgemäße Extrakt nicht nur färbende, sondern auch filmbildende Eigenschaften aufweist, die mit denen des Sandelholzextrakts vergleichbar sind. Das heißt, der erfindungsgemäße Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung trocknet, wie der Sandelholz-Extrakt auf Oberflächen, besonders auf Stärke-Pellets, schnell unter Bildung eines Filmes ab, was für die Applikation auf Lebensmitteloberflächen und anderen Teilchenoberflächen entscheidend ist, da ein Verkleben von Teilchen verhindert wird. Der erfindungsgemäße Extrakt hat gegenüber Sandelholzextrakt den Vorteil, dass er auch im niedrigen pH-Bereich unterhalb 5 noch stabil ist und dass er aus kostengünstigen Rohstoffen gewonnen wird, die uneingeschränkt zur Verfügung stehen.

### Beispiel 1

13 g geröstete Haselnussmembranen werden mit 150 g Wasser und 30 g Ethanol (94,6 Masse-%) versetzt und 2 h bei 75 °C gerührt. Nach Abtrennung des Tresters wird der resultierende Rohextrakt über einen Faltenfilter filtriert. Durch Eindampfen mittels Rotationsverdampfer werden 10 g Extraktkonzentrat mit 25,2 % Trockenmasse (nach §35 LMBG L 03.00-9) gewonnen.

### Beispiel 2:

140 g Invertzuckersirup, 14 g Citronensäurelösung (50 %ig), 0,15 g Ascorbinsäure wurden mit entmineralisiertem Wasser auf 1000 g ergänzt. Das Medium wurde auf 23 °C temperiert und mit NaOH-Lösung (50 %ig) auf pH 3,00 eingestellt. Für die pH-Wert-Messungen wurde ein 702 SM Titrino (Metrohm, Herisau, Schweiz) mit Glaselektrode verwendet. Ein Zusatz des erfindungsgemäßen Extrakts aus Beispiel 1 zum hergestellten limonadenähnlichen Medium mit Ascorbinsäurezusatz löste sich unter Rühren leicht. Wie in **Abbildung 1** dargestellt, konnten in Abhängigkeit der Dosage (0,01, 0,05, 0,1, 0,25 Masse-%) die Farbtöne Gelb, Orange, Rot und Braun erzielt werden.

### Beispiel 3:

Die Stabilität folgender Farbextrakte wurde unter Lichteinfluss in limonadenähnlichem Medium mit Ascorbinsäurezusatz aus Beispiel 2 untersucht:

- 1 Erfindungsgemäßer Extrakt nach Beispiel 1
- 2 Anthocyanbasierter rotgelber Gemüsefarbextrakt
- 3 Anthocyanbasierter rotblauer Früchtefarbextrakt
- 4 Carminbasierter Farbextrakt, E120
- 5 synthetischer Farbstoff Azorubin, E122

Dazu wurde die Verdünnung der Farbextrakte im limonadenähnlichen Medium mit Ascorbinsäurezusatz so gewählt, dass sich für alle zu untersuchenden Proben eine Rotfärbung im Bereich eines  $a^*$ -Wertes von  $44,3 \pm 0,5$  (nach CIE-L\*a\*b\*-System) einstellte.

Jeweils 7 glasklare Polystyrol-Accuvetten (Beckmann Coulter GmbH, Krefeld; Höhe: 5,6 cm, Wandstärke 1 mm, innerer Durchmesser: 30 mm, Volumen: 27 mL) wurden mit je 25 mL Probe befüllt. Die befüllten Accuvetten wurden in eine temperierte Edelstahlwanne im Boden der Lichtkammer des Suntester-Belichtungsgeräts (Atlas Suntester CPS, Xenon Lampe, 765 W/m<sup>2</sup>, Tageslichtfilter: Filterschale 65052381) gelegt. Als Temperiermedium wurde ein Wasser/Ethanol-Gemisch (90/10, v/v) verwendet. Die Thermostatemperatur beträgt 23 °C. Zu Beginn  $t_0$  und nach jeder Stunde  $t_1 \dots t_6$  wurden die Farbwerte mit einem Lico 200 Spectrophotometer (Dr. Lange GmbH & Co. KG, Düsseldorf) gemessen.

**Abbildung 2** zeigt die außerordentliche Lichtstabilität des erfindungsgemäßen Extrakts nach Beispiel 1 in limonadenähnlichem Medium mit Ascorbinsäurezusatz. Im Vergleich mit anderen Farbextrakten weist der erfindungsgemäße Extrakt im genannten Beispiel gegenüber Lichteinfluss die höchste Rottonstabilität ( $a^*$ -Wert) auf.

#### **Beispiel 4:**

Die Stabilität folgender Farbextrakte in limonadenhaltigem Medium mit Ascorbinsäurezusatz aus Beispiel 2 wurde unter Hitzeeinfluss untersucht:

- 1 Erfindungsgemäßer Extrakt nach Beispiel 1
- 2 Anthocyanbasierter rotgelber Gemüsefarbextrakt
- 3 Anthocyanbasierter rotblauer Früchtefarbextrakt
- 4 synthetischer Farbstoff Azorubin, E122

Dazu wurde die Verdünnung so gewählt, dass sich für alle zu untersuchenden Proben eine Rotfärbung im Bereich eines  $a^*$ -Wertes von  $45,3 \pm 0,5$  einstellte.

Jeweils 6 verschließbare Reagenzgläser (12 mL Volumen) wurden mit je 10 mL Probe befüllt und in ein 90 °C heißes Wasserbad gestellt (Pasteurisationsbedingungen). Zu Beginn, nach 1, 3, 5, 7 und 10 min wurden die Farbwerte (nach CIE L\*a\*b\*-System) mit einem Lico 200 Spectrophotometer (Dr. Lange GmbH & Co. KG, Düsseldorf) gemessen.



**Abbildung 3** zeigt die außerordentliche Hitzestabilität des erfindungsgemäßen Extrakts nach Beispiel 1 in limonadenähnlichem Medium mit Ascorbinsäurezusatz. Im Vergleich mit anderen Farbextrakten weist der erfindungsgemäße Extrakt im genannten Beispiel gegenüber Hitzeeinfluss die höchste Rottonstabilität ( $a^*$ -Wert) auf.

#### **Beispiel 5:**

In einer Untersuchung des Extraktkonzentrates aus Beispiel 1 wurden mittels kompetitivem ELISA-Test nur sehr geringe Mengen des allergenen Haselnussproteins nachgewiesen ( $37 \pm 10$  mg/kg).

Beispielsweise bei der Anwendung des Extraktkonzentrates aus Beispiel 1 als Färbemittel für frittierbare Snackprodukt (Konzentration: 0,05 Masse-%) liegt die geschätzte Tagesaufnahme an Haselnussprotein auf Grund der geringen Dosierung weit unter der als allergieauslösend angenommenen Grenze von  $720 \mu\text{g}$  (I. Malmheden Yman et al., Analysis of food proteins for verification of contamination or mislabelling, Food Agric. Immunol., 1994, 6, 167-172; Der kleine „Souci-Fachmann-Kraut“ Lebensmitteltabelle für die Praxis, WVG, Stuttgart, 1991). So müssten bis zum Erreichen des kritischen Schwellenwertes für das Auslösen einer allergischen Reaktion zwischen 37 und 64 Packungen (je 75 g) dieses Produktes verzehrt werden.

Die Gefahr, eine allergische Reaktion beispielsweise durch den Verzehr eines mit dem Extraktkonzentrat aus Beispiel 1 gefärbten, frittierten Snackprodukts auszulösen, ist daher verhältnismäßig gering.

#### **Beispiel 6:**

100 g geröstete Haselnussamenschalen wurden mit 500 g Ethanol (94,6 Masse%) vermischt. Die Mischung wurde 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abtrennung des Treisters wurde der resultierende Rohextrakt über einen Faltenfilter filtriert. Durch Eindampfen mittels Rotationsverdampfer wurden 10 g pulverförmiger Trockenextrakt (95 % Trockenmasse) gewonnen.

Bei einer photometrischen Bestimmung nach Folin-Ciocalteu (V.L. Singleton et al., Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent, Methods in Enzymology, 1999, 299, 152-178) ist der Gesamtphenolgehalt, berechnet als Gallussäure (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz), äquivalent zu 8,34 % bezogen auf die Trockenmasse.

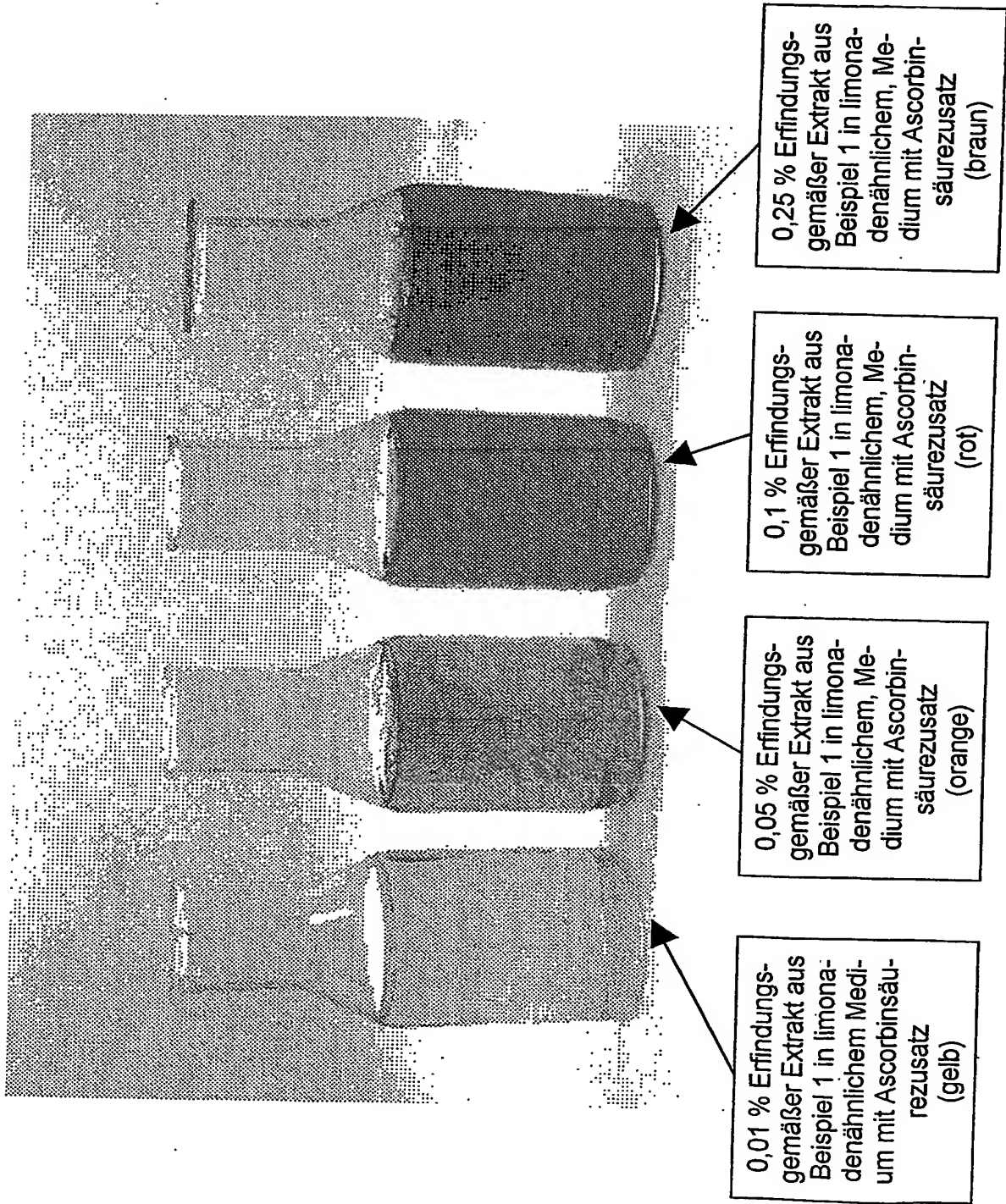
Patentansprüche

1. Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenprodukte aus Membranen und Fruchtresten von Schalenobst, Hülsenfrüchten oder Mischungen davon gewählt werden.
2. Extrakt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenprodukte der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung geröstet sind.
3. Extrakt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schalenfrüchte Nüsse sind.
4. Trockenextrakt, erhältlich durch Trocknung des Extraktes nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Verfahren zur Herstellung des Extrakts nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend die Extraktion der Nebenprodukte der Schalenobst und Hülsenfruchtverarbeitung.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Extraktion absatzweise durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, welches weiterhin die Konzentrierung des Extrakts umfasst.
8. Verwendung des Extrakts nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Farbstoff oder Zusatzstoff.
9. Verwendung nach Anspruch 8 in einem Lebensmittel.
10. Verwendung des Extrakts nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Überzugsfilmen.

## **Zusammenfassung**

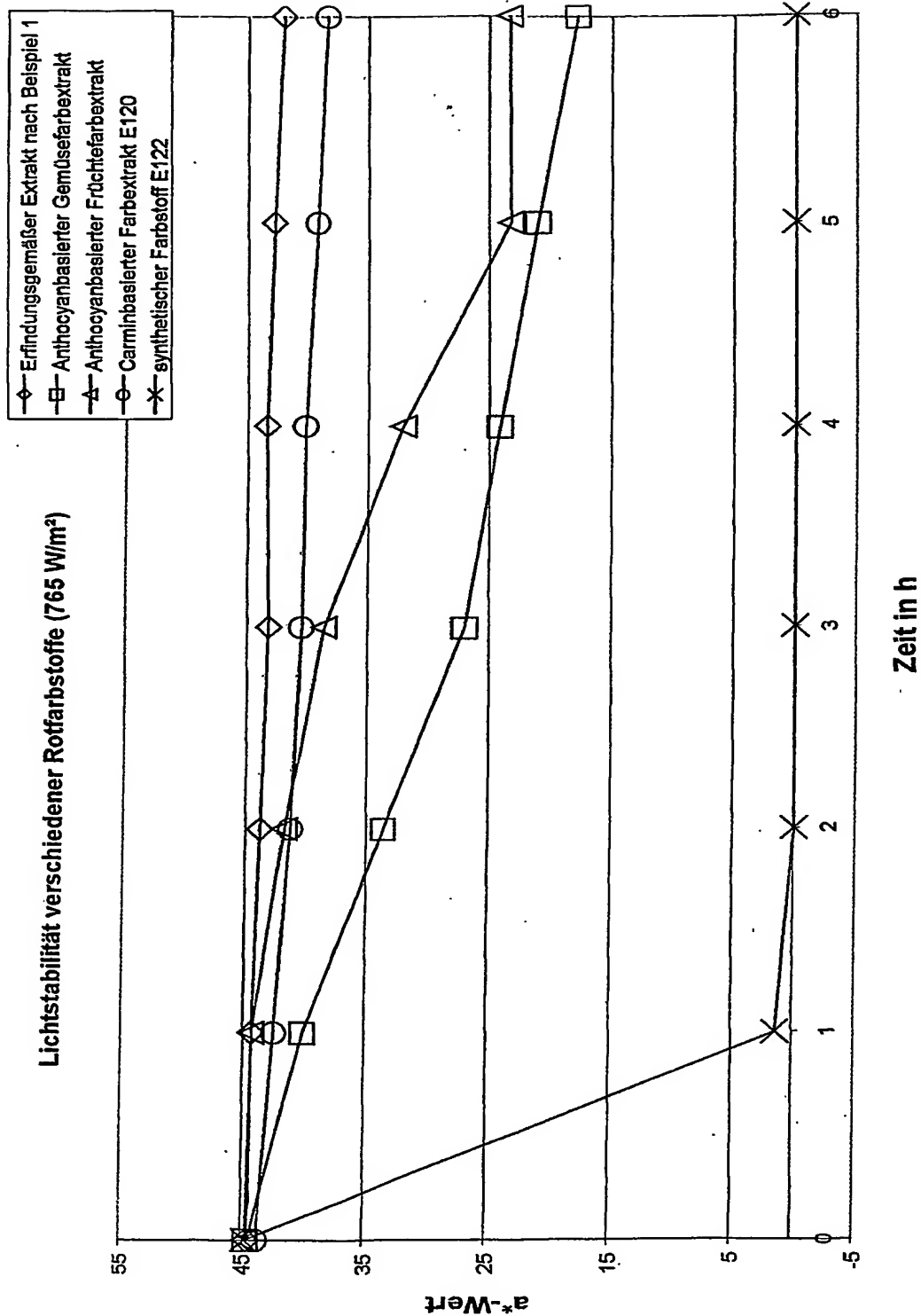
Extrakt aus Nebenprodukten der Schalenobst- und Hülsenfruchtverarbeitung, dadurch gekennzeichnet, dass die Nebenprodukte aus Membranen und Fruchtresten von Schalenobst, Hülsenfrüchten oder Mischungen davon gewählt werden.

Abbildung 1



## Abbildung 2

Lichtstabilität verschiedener Rotfarbstoffe (765 W/m<sup>2</sup>)



## Abbildung 3

Hitzestabilität verschiedener Rotfarbstoffe (90 °C)

